

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08174590 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 07 . 96**

(51) Int. Cl

**B29C 44/00  
C08J 9/16  
// B29K 67:00  
B29K105:04  
C08L 67:00**

(21) Application number: **06320627**

(22) Date of filing: **22 . 12 . 94**

(71) Applicant: **SEKISUI PLASTICS CO LTD**

(72) Inventor: **SHINTO MASAHIRO  
SASAKI MASAOKI  
HIRAI TAKAOKI**

(54) **THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN  
EXPANDED MATERIAL, THERMOPLASTIC  
POLYESTER RESIN PRE-EXPANDED PARTICLE  
AND MANUFACTURE OF THERMOPLASTIC  
POLYESTER RESIN EXPANDED MATERIAL  
FROM THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide manufacture of pre-expanded particles of a thermoplastic polyester resin and manufacture of an expanded material from the pre-expanded particles.

CONSTITUTION: A thermoplastic polyester resin

expanded material is prepared by thermally bonding together pre-expanded particles of a thermoplastic polyester resin thereby to form the expanded material, which material has a bulk density of 0.02-0.7g/cm<sup>3</sup> and the crystallinity of the expanded material is 15% or more, and the pre-expanded particles are prepared by melting the thermoplastic polyester resin containing a foaming agent by means of an extruder to effect extrusion foaming, following which the extruded foam material is cut, in which the crystallinity of 25% or less is maintained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-174590

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

技術表示箇所

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

B 2 9 C 44/00

C 0 8 J 9/16

// B 2 9 K 67:00  
105:04

識別記号

CFD

庁内整理番号

9268-4F

F I

B 2 9 C 67/ 22

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-320627

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(71) 出願人 000002440

積水化成成品工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72) 発明者 新堂 雅浩

奈良県天理市富堂町210-3

(72) 発明者 佐々木 正明

奈良県奈良市帝塚山1丁目1番40-205号

(72) 発明者 平井 孝明

奈良県天理市富堂町156-11

(74) 代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体、熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子及び該予備発泡粒子から熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子の製造方法であり、更に、該予備発泡粒子から発泡成形体を製造する方法に関する。

【構成】 本発明は熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子が融着された発泡成形体であって、その見かけ密度が  $0.02 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$  且つ発泡体の結晶化度が15%以上であることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体であり、予備発泡粒子は、押出機にて発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を熔融して押出発泡をし、次いでこの押出発泡体を切断した結晶化度25%以下となるように製造する方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子が融着された発泡成形体であって、その見かけ密度0.02～0.7g/cm<sup>3</sup>且つ発泡体の結晶化度が15%以上であることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体。

【請求項2】押出機にて発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を熔融して押し出し発泡し、次いでこの押出発泡体を切断し予備発泡粒子を製造する方法において、予備発泡粒子の結晶化度を25%以下とすることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子の製造方法。

【請求項3】熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の熔融結晶化温度が結晶熔点より40℃以上低いことを特徴とする請求項2記載の予備発泡粒子の製造方法。

【請求項4】押出機にて発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を熔融して押出発泡をし、次いでこの押出発泡体を切断して予備発泡粒子とした後、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に予備発泡粒子を充填し予備発泡粒子を加熱膨張させて予備発泡粒子同志を融着させて発泡成形体とすることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂（以下、これをPAT樹脂という）の発泡成形体及びその製造方法に関し、更に、該発泡成形体を製造するための予備発泡粒子及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】PAT樹脂は、ポリスチレンやポリエチレンには見られない優れた性質を持っており、剛性が大きく、形状安定性がよくて、耐薬品性に優れ、様々な分野で使用されている。よって、ポリスチレンやポリエチレンと同様にPATを発泡させて、軽量で、耐熱性、断熱性、緩衝性に優れたPAT発泡成形体を作ろうと企図された。これらの発泡成形体を作る方法の1つとして、樹脂に発泡剤を含浸させる工程（含浸）、発泡剤を含浸させた樹脂を加熱して発泡させ予備発泡粒子とする工程（一次発泡）、予備発泡粒子を金型に充填して加熱膨張させ発泡成形体とする工程（二次発泡成形）を経て行われる方法がある。

【0003】しかしながら、PAT樹脂はガスバリア性が良好なため発泡剤を含浸するのに長時間を要し、そのためこの方法では時間、コスト、手間がかかるという問題点があった。例えば、特開昭51-50365号公報には、高融点ポリエステル（PAT樹脂）を湿式成形もしくは乾式成形した未延伸成形体に、該ポリエステルの非溶媒または難溶媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル系潜在発泡性成形物について記載されてお

り、この潜在発泡性成形物を可塑化温度以上に加熱することによって、極めて嵩高な発泡体を得ることが記載されている。しかし、このポリエチレンに低沸点液体を含浸させるためには長いほど好ましいとし、4～5時間以上含浸させることが記載されている。このように、ポリエステルに溶剤を含浸させるには多大の時間を要し、含浸時及び予備発泡粒子作成時に加熱するためPAT樹脂の結晶化度が上昇する。従って、このPAT樹脂の予備発泡粒子を型枠内で二次発泡成形させても予備発泡粒子同志が融着しないため型物形状の発泡体を得られないことから、この公報には予備発泡粒子を型内に充填して二次発泡成形することについては記載されていない。一方、耐熱性の発泡成形体としては、特公昭59-43492にあるようなポリプロピレン系のものや、特開平4-345635にあるようなポリスチレン・ポリフェニレンエーテル系のものが良く知られているが、耐薬品性（耐油性）や高温域での使用に問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記問題点を解決するために種々検討した結果、押出機を用いてPAT樹脂に発泡剤を混合させ、発泡剤を含んだPAT樹脂を押出機より大気中に放出、発泡しつつ、または発泡を完了させて得られた発泡完了前または発泡完了後の押出発泡体を切断させて得た発泡粒子を型内に充填して二次発泡成形させることによって、粒子同志は互いに融着して発泡成形体を得ることを見出し、本発明を完成したもので、本発明の目的は予備発泡粒子を型内に充填して二次発泡成形させて得た軽量で、耐熱性のある発泡成形体を提供すると共に、該発泡成形体を得るための予備発泡粒子を製造するため、PAT樹脂に発泡剤を含浸させる工程ならびに発泡剤含浸PATを加熱発泡させ予備発泡粒子とする工程を大きく簡素化し生産性に優れた予備発泡粒子の製造方法を提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子が融着された発泡成形体であって、その見かけ密度0.02～0.7g/cm<sup>3</sup>且つ発泡体の結晶化度が15%以上であることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体を要旨とするものである。また、この発明は、上述のような熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体の製造方法をも含むものであって、その方法は、押出機にて発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を熔融して口金から大気中に放出し、発泡しつつまたは発泡を完了させて得られた発泡完了前または発泡完了後の押出発泡体を切断し予備発泡粒子とした後、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に予備発泡粒子を充填し、予備発泡粒子を加熱膨張させて発泡成形体とすることを特徴とするものである。

【0006】本発明で用いられる押出機については特に限定はなく、通常この種の押出発泡成形に使用される単

軸押出機、二軸押出機などであり、更にはそれらを連結したタンデム型であっても良い。本発明で用いられる口金は、いろいろなものを使用することができる。例えば、円環状の口金、フラット口金、ノズル口金、更には複数のノズルが配置されたマルチノズル金型などが挙げられる。これら口金を使用して、シート状発泡体、板状発泡体、ロッド状発泡体などを作ることができるが、特に発泡体の形状についてはどのような形状であっても良い。

【0007】本発明においては、上述の発泡体を所定の形状とするために、いろいろな方法を用いることができる。例えば、円環状の口金から押し出された場合には、マンドレル上を進行させシート状としたり、フラット口金より押し出される場合には、チルロールによりシート状とすることができ、また厚みのある板状の発泡体を得るためには、一对の金属板に密接させながら進行させ、所定の形状とすることができる。本発明においては、上述の発泡体を切断して予備発泡粒子とするのである。切断の方法や時期については特に限定されるものではなく、いろいろな方法を用いることができる。例えば、ノズルより押し出された発泡体は、発泡完了前もしくは発泡完了後水槽の中に通され、冷却された後、ペレタイザなどにより所定の形状、大きさに切断し、予備発泡粒子とすることができる。また、口金から押し出され、発泡完了前もしくは発泡完了後すぐさま切断し、予備発泡粒子とすることもできる。また、シート状に押し出されたものは、一旦巻き取り機などによりロール状として保管した後、粉碎機や裁断機にて切断され予備発泡粒子とすることができる。予備発泡粒子としては、例えば円柱状、角状、チップ状など様々なものを用いることができる。

【0008】本発明においては、発泡体の冷却方法としては、空冷、水冷や温度調整された冷却装置に接触させるなどいろいろな方法を用いることができる。本発明においては、発泡体の冷却はできる限り速やかに行い、予備発泡粒子の結晶化度を25%以下にすることが望ましい。好ましくは20%以下に、更に好ましくは15%以下とすることが望ましい。予備発泡粒子の結晶化度が25%を超えると、加熱膨張させ発泡成形する際に二次発

\* 泡力が弱く、また予備発泡粒子同士の融着が悪いために、空隙の多い、強度の弱い発泡成形体となってしまう。これらは、発泡成形時の加熱温度を上昇させることで改善できるように思われるが、高温で加熱することにより予備発泡粒子の結晶化がさらに進行するため、実質的に結晶が融解し始める高い成形温度が必要となってしまう。

【0009】本発明においては、押出發泡により予備発泡粒子を製造する工程で、予備発泡粒子の結晶化度を低く抑えるために、また二次発泡成形時の予備発泡粒子の融着を良くするために、予備発泡粒子の結晶化の進行を調節することが望ましい。二次発泡成形では、予備発泡粒子をスチームなどにより加熱膨張させるために、二次発泡と同時に結晶化が進行し、結晶化の進行が速すぎると二次発泡力や予備発泡粒子同士の融着が悪くなり、空隙の多い、強度の弱い発泡成形体となってしまう。結晶化の速度を調節することは、結晶核剤の種類や添加量、樹脂の分子量や樹脂の改質などにより行うことができる。好ましくは、PAT予備発泡粒子の冷結晶化温度がガラス転移温度より40℃以上高くなるようにすることが望ましい。また、PAT予備発泡粒子の熔融結晶化温度が結晶熔点より40℃以上低くなるようにすることが望ましく、好ましくは50℃以上低く、さらに好ましくは55℃以上低くすることが望ましい。

【0010】本発明での結晶化度、ガラス転移温度、冷結晶化温度、結晶熔点、熔融結晶化温度は示差走査熱量計(DSC)を使用し、JISK-7121に準じ測定することができる。例えば、PATをポリエチレンテレフタレート樹脂とした場合には、測定試料を容器に充填し、5℃/minの速度で昇温を行い、冷結晶化熱量と融解熱量及びそのときのピーク温度、すなわち冷結晶化温度と結晶熔点を測定する。冷結晶化温度とは、昇温時に結晶化が起こるピーク温度であり、この温度が低いほど結晶化の進行が速いことを意味する。本発明においては、PAT予備発泡粒子の冷結晶化温度がガラス転移温度より40℃以上高くなるように調整することが望ましい。また、結晶化度の計算は、次式により計算される。

【0011】

【数1】

$$\text{結晶化度\%} = \frac{\text{モル当たりの融解熱量} - \text{モル当たりの冷結晶化熱量}}{\text{完全結晶PAT樹脂のモル当たりの融解熱量}} \times 100$$

【0012】ここで、完全結晶ポリエチレンテレフタレートのモル当たりの融解熱量は、高分子データハンドブック(培風館発行)によれば、26.9KJとされているのでこれを使用することとする。また、熔融結晶化温度の測定は、熔融状態から5℃/minの速度で降温を行い、結晶化のピーク温度を測定し、それを熔融結晶化温度とする。この熔融結晶化温度が高いほど結晶の進行が速いことを意味する。本発明においては、PAT予備

発泡粒子の熔融結晶化温度が結晶熔点より40℃以上高くなるように調整することが望ましく、好ましくは50℃以上低く、さらに好ましくは55℃以上低くすることが好ましい。本発明において得られた予備発泡粒子を成形する方法としては、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に予備発泡粒子を充填し、さらに加熱媒体としてスチームを導入して成形する方法が一般的である。

【0013】このときの加熱媒体としてはスチーム以外

に熱風やオイルなども使用できるが、効率的に成形を行う上ではスチームが有効である。成形した後は冷却され金型から取り出されて成型品となる。スチームで成形する場合、予備発泡粒子を金型充填した後、先ず低圧（例えば $0.5\text{ kg/cm}^2$ ：以下すべてゲージ圧）で一定時間スチームを金型内へ吹き込み、粒子間のエアを外部へ排出する。その後、昇圧して予備発泡粒子を更に二次発泡させて融着せしめ成型品とするのが一般的な方法である。本発明において得られた発泡成形体の結晶化度は15%以上とすることが好ましく、さらには20%以上とすることが好ましい。結晶化度が15%より低いと発泡成形体の耐熱性が著しく低下する。

【0014】また、本発明において得られた発泡成形体の密度は $0.02$ から $0.7\text{ g/cm}^3$ である。 $0.7\text{ g/cm}^3$ より大きいと軽量性に劣り、 $0.02\text{ g/cm}^3$ より小さいと予備発泡粒子製造の押出発泡が困難である。好ましくは、 $0.04$ から $0.06\text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは、 $0.06$ から $0.5\text{ g/cm}^3$ である。本発明において、加熱寸法変化率の測定は以下の通り行う。得られた発泡成形体を、約 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times$  厚み $2\text{ cm}$ のサイズにカットし、各寸法（縦、横、厚み）の加熱処理後と加熱前の変化率をそれぞれ測定し、それら3方向の変化率の平均を加熱寸法変化率とした。加熱条件は、 $140^\circ\text{C}$ で24時間、 $180^\circ\text{C}$ で1時間の2通り測定を行った。本発明においては、得られた発泡成形体の $140^\circ\text{C} \cdot 24$ 時間加熱による寸法変化率は5%以内であることが好ましい。また、 $180^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間加熱による寸法変化率は5%以内であることが好ましい。

【0015】本発明で用いられるPAT樹脂としては、ジカルボン酸に二価アルコールを反応させて得られる高分子量の鎖状ポリエステルである。ジカルボン酸としては、主にテレフタル酸が多く用いられているが、ブチレンジカルボン酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などである。他方、二価アルコールとしては、エチレングリコールが主に用いられているが、ブチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどである。上記PAT樹脂のうち、この発明で用いるのに適したものは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサントレフタレートなどである。好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートであり、更に好ましくはポリエチレンテレフタレートである。また、上述のPAT樹脂は、単独または混合して用いることができる。上述のPAT樹脂は、これに他の樹脂を混合して用いることもできる。他の樹脂を用いる場合には、他の樹脂はPAT樹脂よりも少なくする必要がある。

【0016】本発明ではいろいろな添加剤を混合することもできる。例えば、結晶核剤、気泡調整剤、難燃剤、

帯電防止剤、着色剤などである。また、PAT樹脂の溶融特性を改良するために、無水ピロメリット酸のような酸二無水物、炭酸ナトリウムのような周期律表Ia、IIa族の金属化合物などを単体もしくは混合して加えることができる。本発明で用いられる発泡剤としてはいろいろなものを使用することができるが、大別すると、PAT樹脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する固体化合物や、加熱するとPAT樹脂内気化する液体や、加圧下でPAT樹脂に溶解させ得る不活性な気体などに分けられるが、この発明では何れをも用いることができる。固体化合物は、例えばアゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルカルボンアミド、重炭酸ナトリウムなどである。気化する液体は、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素、塩化メチル、フロン（登録商標）のようなハロゲン化炭化水素である。不活性な気体は例えば二酸化炭素、窒素などである。

#### 【0017】

【実施例】以下に実施例と比較例とを挙げて、この発明の優れている点を具体的に説明する。以下で単に部というのは、重量部を意味している。

#### 実施例1

PAT樹脂としてPET（帝人社製、TR8580）を用いた。まず、PETを除湿乾燥機にいれ、露点 $-30^\circ\text{C}$ の空気を循環させながら、 $160^\circ\text{C}$ で4時間、PETを乾燥した。上記のPETを用いて下記の混合物を作った。

PET	100部
無水ピロメリット酸	0.33部
炭酸ナトリウム	0.05部

この混合物を口径が $65\text{ mm}$ 、 $L/D$ が35の押出機に入れ、スクリュウ回転数 $25\text{ rpm}$ 、バレル温度 $270 \sim 290^\circ\text{C}$ でよく混合し、バレルの途中から発泡剤としてブタンを圧入し、混合物に対しブタンを1重量%の割合とした。口金は円環状の押出孔を持っており、押出孔はスリット幅が $0.4\text{ mm}$ 、内径が $60\text{ mm}$ とされた。押出孔から押し出されたPETは、発泡し冷却用マンドレル上を進行して、内面をマンドレル接触して急冷し、外面はエアリングよりエアーを吹きかけることで冷却した。マンドレルは、内部に冷却水が循環される表面が $20^\circ\text{C}$ に保持された。

【0018】発泡したPETシートは、マンドレルを通過後、円筒状であったものが切り開かれて、平坦なシートとして巻取られた。得られた発泡シートは、密度が $0.20\text{ g/cm}^3$ 、厚みが $2.0\text{ mm}$ 、幅が $645\text{ mm}$ であった。また発泡体表皮部及び中心部の結晶化度はそれぞれ10%と10.5%であった。また得られた発泡シートの結晶融点は $251.5^\circ\text{C}$ 、熔融結晶化温度は $195.0^\circ\text{C}$ であった。得られた発泡シートを、裁断機

にて約5mm×5mm×2mmのチップ状とした後、300mm×400mm×20mmの金型に充填し密閉した後、蒸気圧力が0.3kg/cm<sup>2</sup>で30秒、1.0kg/cm<sup>2</sup>で120秒加熱膨張させた。こうしてサイズが300mm×400mm×20mmの粒子間に空隙が見られないPET発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の結晶化度は23%であった。得られた発泡成形体を140℃の恒温層の中に入れ、24時間加熱したときの寸法変化率を測定したところ、2.8%であった。さらに180℃の恒温層に1時間放置したときの加熱寸法変化率は3.3%であった。よって得られた発泡成形体は、耐熱性に優れたものであることが認められた。

#### 【0019】実施例2

実施例1においてPAT樹脂としてPET（帝人社製、TR8510）を用い、無水ピロメリット酸の添加量を0.2重量部とした以外は実施例1と同様に行った。得られた発泡シートは、密度が0.2g/cm<sup>3</sup>、厚みが2.0mm、幅が645mmであった。また、発泡体表皮部及び中心部の結晶化度はそれぞれ8.6%及び9.0%であり、結晶融点は247.6℃、熔融結晶化温度は182.1℃であった。得られた発泡シートを、裁断機にて約5mm×5mm×2mmのチップ状とした後、300mm×400mm×20mmの金型に充填し密閉した後、蒸気圧力が0.3kg/cm<sup>2</sup>で30秒、1.0kg/cm<sup>2</sup>で120秒加熱膨張させた。こうしてサイズが300mm×400mm×20mmの粒子間に空隙がみられないPET発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の結晶化度は21%であった。得られた発泡成形体を140℃の恒温層の中に入れ、24時間加熱したときの寸法変化率を測定したところ2.5%であった。さらに180℃の恒温層に1時間放置したときの加熱寸法変化率は3.2%であった。よって得られた発泡成形体は、耐熱性に優れたものであることが認められた。

#### 【0020】実施例3

\*

\*実施例1において、口金のスリット幅を0.3mm、内径が60mmとし、発泡剤としてトリクロモノフルオロメタンを13重量部用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた発泡シートは、密度が0.06g/cm<sup>3</sup>、厚みが2.0mm、幅が645mmであった。また、発泡体表皮部及び中心部の結晶化度はそれぞれ10.3%及び10.3%及び10.5%であり、結晶融点は251.6℃、熔融結晶化温度は195.5℃であった。得られた発泡シートを、裁断機にて約5mm×5mm×2mmのチップ状とした後、300mm×400mm×20mmの金型に充填し密閉した後、蒸気圧力が0.3kg/cm<sup>2</sup>で30秒、1.0kg/cm<sup>2</sup>で120秒加熱膨張させた。こうしてサイズが300mm×400mm×20mmの粒子間に空隙がみられないPET発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の結晶化度は25%であった。得られた発泡成形体を140℃の恒温層の中に入れ、24時間加熱したときの寸法変化率を測定したところ4.5%であった。さらに180℃の恒温層に1時間放置したときの加熱寸法変化率は4.8%であった。よって得られた発泡成形体は、耐熱性に優れたものであることが認められた。

#### 【0021】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、押出機を用いて発泡剤を含浸させるので、容易に発泡剤を含浸した熱可塑性ポリエステル系樹脂を得、これを熔融して押出發泡させて予備発泡体を製造するので、予備発泡粒子の結晶化度25%以下となるようにすることができ、その結果、この予備発泡体を型内に充填して二次発泡成形させて軽量で、耐熱性のある発泡成形体を製造することができ、また、予備発泡粒子の製造方法においても、PAT樹脂に発泡剤を含浸させる工程ならびに発泡剤含浸PATを加熱発泡させ予備発泡粒子とする工程を大きく簡素化し生産性に優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 67:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所